

PAT-NO: JP359127001A

**DOCUMENT-
IDENTIFIER:** JP 59127001 A

TITLE: HIGH DURABILITY MULTILAYERED FILM
CONSTITUTED OF SILICON DIOXIDE FILM AND
TITANIUM OXIDE FILM AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: July 21, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKANO, KENJI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA MOTOR CORP N/A	

APPL-NO: JP58002391

APPL-DATE: January 11, 1983

INT-CL G02B001/10 , C03C017/34 , C23C013/00 , C23C015/00 ,
(IPC): B32B007/02 , B32B009/00

US-CL-CURRENT: 427/255.19 , 427/529

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a high durability multilayered film which is used for increasing reflection, preventing reflection, a two-color filter, band-pass filter, cold mirror, hot mirror, etc. and has excellent mechanical friction, etc. by providing intermediate layers contg. specific intermediate materials in the boundary parts between silicon dioxide films and titanium oxide films.

CONSTITUTION: Intermediate layers 8 contg. intermediate materials consisting of 1 or ≥ 2 kinds among aluminum oxide, magnesium oxide, zirconium oxide, calcium oxide, lithium oxide, barium oxide, manganese oxide, and sodium oxide are formed by a physical film forming method such as vacuum deposition, ion plating, sputtering or the like in such a way as to have the concn. of the intermediate materials highest near the boundaries and lower the furtherer from said boundaries in the boundary parts between silicon dioxide films 3, 5, 7 and titanium dioxide films 2, 4, 6 of the multilayered film laminated on the surface 1 of a base plate of glass, etc.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-127001

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和59年(1984)7月21日
G 02 B 1/10		8106-2H	
C 03 C 17/34		8017-4G	発明の数 2
C 23 C 13/00		7537-4K	審査請求 未請求
		7537-4K	
// B 32 B 7/02	1 0 3	7603-4F	
9/00		2121-4F	(全 5 頁)

⑭ 酸化珪素膜と酸化チタン膜とで構成される
高耐久性多層膜およびその製造方法

豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内

⑮ 特 願 昭58-2391

⑯ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社

⑰ 出 願 昭58(1983)1月11日

豊田市トヨタ町1番地

⑱ 発 明 者 中野健司

⑲ 代 理 人 弁理士 大川宏 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化珪素膜と酸化チタン膜とで構成される
高耐久性多層膜およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス等の基板表面上に積層された少なくとも1層の酸化珪素膜と少なくとも1層の酸化チタン膜とで構成される多層膜であって、上記酸化珪素膜と酸化チタン膜の境界部に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、酸化バリウム、酸化マンガン、酸化ナトリウムの1種または2種以上よりなる中間物質を含む中間層が設けられていることを特徴とする酸化珪素膜と酸化チタン膜とで構成される高耐久性多層膜。

(2) 中間物質の濃度は境界近くで最も高く、該境界に遠ざかるにつれ減少するようにする特許請求の範囲第1項記載の多層膜。

(3) 中間層の厚さは30~100オングストロームである特許請求の範囲第1項記載の多層膜。

(4) ガラス等の基板表面上の真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の物理的被膜形成方法で少なくとも1層の酸化珪素膜と少なくとも1層の酸化チタン膜とよりなる多層膜を形成する方法において、

上記酸化珪素膜と上記酸化チタン膜の境界部に上記物理的被膜形成方法で酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化バリウム、酸化マンガン、酸化ナトリウム、の1種または2種以上よりなる中間物質を含む中間層を形成することを特徴とする酸化珪素膜と酸化チタン膜とで構成される高耐久性多層膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、主として光干渉を利用する光学的多層干渉膜及びその製造方法に関するものである。光学的多層干渉膜は反射増加、反射防止、2色フィルター、バンドパスフィルター、コールドミラー、ホットミラー等に用いられている。従来の多層膜は、その低屈折材料として、化学的安定性、

硬さ等の点で勝れているために二酸化珪素膜が、高屈折材料として酸化チタン膜が使用されている。この二酸化珪素膜と酸化チタン膜とを用いた多層膜において、例えばガラス等の反射防止膜として多層膜系の最外層に二酸化珪素膜が用いられる。逆に、ガラス等の反射増加膜としてガラス/ TiO_2 / SiO_2 / TiO_2 の3層構成の反射増加膜や、ガラス/ TiO_2 / SiO_2 / TiO_2 / SiO_2 / TiO_2 の5層構成の反射増加膜が知られている。又、ガラスの反射防止膜としては、例えばガラス/ TiO_2 / SiO_2 / TiO_2 / SiO_2 等の膜が用いられている。又、各膜の厚さは膜を構成する材料の屈折率の関係において、 $1/4$ 波長膜厚とすることにより、材料の屈折率と膜厚を適当に選択し、二酸化珪素膜と酸化チタン膜を交互に積層することにより特定の波長の光に対して、反射を防止したり、逆に反射を増大させることが知られている。

従来の二酸化珪素膜と酸化チタン膜とで構成されている多層膜は、CVD等の化学的被膜形成方

法や、真空蒸着、スパッタリング等の物理的被膜形成方法で作られているが、多層膜の機械的強度が比較的弱く、機械的な摩擦等により被膜が容易に傷つき、光干渉効果が阻害されるという問題点があった。

本発明は上記問題点を克服するもので、機械的摩擦等にすぐれた高耐久性多層膜及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明の二酸化珪素膜と酸化チタン膜とで構成される高耐久性多層膜は、二酸化珪素膜と酸化チタン膜の境界部に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、酸化バリウム、酸化マンガン、酸化ナトリウム、の1種または2種以上よりなる中間物質を含む中間層が設けられていることを特徴とするものである。

本発明は、二酸化珪素膜と酸化チタン膜との親和性が弱く、このために両膜間の結合力が弱く、剥離等が生じ易い欠点を克服し、二酸化珪素膜と酸化チタン膜との境界部に両者に比較的親和性の

高い中間物質を介在させ、両膜の間の親和性を高めることにより耐久性を向上させたものである。中間物質としては、上記した酸化物、特に酸化アルミニウム、酸化マグネシウムがすぐれている。尚、光学的干渉膜としての使用から考えると、境界部に含ませられる中間物質は少なければ少ない程よいことになる。このために中間物質は、二酸化珪素膜と酸化チタン膜との境界で最も高濃度とし、境界より遠ざかるにつれ、濃度が暫時低下するように含ませるのが望ましい。又、中間物質を含む中間層の厚さは光学的には薄ければ薄い程好ましいが、逆に薄くなり過ぎると耐久性が低くなる。このために中間層の厚さは30～100オングストローム程度が適当である。

本発明の耐久性多層膜の製造方法として、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の物理的被膜形成方法を用いて、本発明の高耐久性多層膜を製造することができる。この製造方法は、二酸化珪素膜と酸化チタン膜の境界部に上記中間物質を含ませた中間層を形成するものである。

即ち、二酸化珪素膜と酸化チタン膜とを形成する場合に、二酸化珪素を真空蒸着等で一定厚さに二酸化珪素膜を形成し、その状態で二酸化珪素と中間物質の両者を同時に蒸着し、それも初期においては、中間物質の割合を低く、最後には、中間物質の割合を100%近くに高め、同時に他の膜である酸化チタン膜を形成するために酸化チタン膜を中間物質と共に蒸着を始め、次第に酸化チタンの配合量を高め中間物質の配合割合を低くし、最後に酸化チタンのみを蒸着し、一定厚さの酸化チタン膜を形成するものである。これにより二酸化珪素膜と酸化チタン膜の間に中間物質を含む中間層が形成される。この中間層における中間物質は、二酸化珪素膜と酸化チタン膜の境界部において、中間物質の配合割合を最も高くし、境界より両方向に遠ざかるにつれ、中間物質の配合割合を低下させる。この非常に薄い中間層の間で、中間物質の配合割合を変化させる方法として、物理的被膜形成方法において膜形成のために蒸発する中間物質および二酸化珪素または酸化チタンの割合を規

制して行うようにするのが好ましい。

本発明の高耐久性多層膜に用いられる基板としては、ガラス板、ガラス光学部品、透明プラスチック板、プラスチック光学部品等の基板を用いることができる。

物理的被膜形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法が使用できる。真空蒸着法は、蒸着材料である二酸化珪素及び酸化チタンならびに中間物質である酸化アルミニウムや酸化マグネシウムを高真空下で蒸発させ、基板表面に蒸着させるものである。この二酸化珪素あるいは酸化チタンそれに中間物質を電子線加熱、抵抗加熱等の手段により蒸発させる。中間層中の中間物質の割合は中間物質の蒸発量及び二酸化珪素膜と酸化チタン膜の構成物質である二酸化珪素あるいは酸化チタンの蒸発量を規制することにより、任意の組成を持つ中間層が得られる。イオンプレーティング、スパッタリングについても基本的には真空蒸着法と同じで二酸化珪素膜、酸化チタン膜、中間膜を形成する二酸化珪素、

酸化チタン及び中間物質の蒸発量をそれぞれ規制することにより所定の中間層を持つ二酸化珪素膜と酸化チタン膜の多層膜を形成することができる。

以下、実施例を説明する。

本発明の実施例の多層膜を持つ強化ガラスの断面を第1図に示す。この多層膜は強化ガラス1の表面に第1層2として厚さ0.1ミクロンの酸化チタン膜、第2層3として厚さ0.2ミクロンの二酸化珪素膜、第3層4として厚さ0.1ミクロンの酸化チタン膜、第4層5として厚さ0.2ミクロンの二酸化珪素膜、第5層6として厚さ0.1ミクロンの酸化チタン膜及び最外層となる第6層7として厚さ0.1ミクロンの二酸化珪素膜とよりなり、かつ各二酸化珪素膜と酸化チタン膜の境界部に第2図に拡大して概念的に示すように酸化アルミニウムよりなる中間物質を混在させた中間層8を形成させたものである。

この多層膜は、第3図にその概略断面を示す真空蒸着装置を用いて真空蒸着したものである。この真空蒸着装置は真空容器10内に2個の蒸発装

置を持つ。1の蒸着装置は上面に4個の蒸発物質を保持する4個のルツボ11～14をもつ回転可能な円盤状のホルダー15(第4図)と電子ビーム照射装置16とからなる。他の蒸着装置は通常のルツボ17と電子ビーム照射装置18で構成されている。強化ガラス1は真空容器10の上方の基板ホルダー19に保持され、かつ強化ガラスと各蒸着装置の間にはシャッター20、21が回転可能に配置されている。ルツボ11と13には酸化チタンが、ルツボ12と14には二酸化珪素が、ルツボ17には酸化アルミニウムが入れている。真空容器10内を高真空にし、まずルツボ11内の酸化チタンを電子ビーム照射装置16で加熱し、強化ガラス1の表面に所定の厚さの酸化チタン膜を形成する。次にルツボ17内の酸化アルミニウムを電子ビーム照射装置18で加熱し、酸化アルミニウムの蒸着を開始し、その蒸着量を増加させる。逆に酸化チタンの蒸着量を酸化アルミニウムと反比例して減少させ所定の厚さにする。ここでルツボ15を回転してルツボ12内の二酸

化珪素を加熱し、二酸化珪素の蒸着を開始し、その蒸着量を^(二酸化珪素の蒸着量)増大させる。同時に酸化アルミニウムの蒸着量を^(二酸化珪素の蒸着量)と反比例して減少させ所定の厚さとする。ここで酸化アルミニウムの蒸着を中止し、二酸化珪素の蒸着を続け一定厚さの膜とする。このように第1層2、第2層3を形成し、第3層4から第6層7も同様に形成する。なお、多層膜の耐摩耗性、光学的性質を調べるため、酸化アルミニウムを含む中間層の厚さを0～約150オングストロームの間で種々変えたものを製作した。

次に、得られた多層膜の耐久性を調べるために、多層膜の表面にテーバー式摩擦試験機において酸化アルミニウム粒子入硬質ゴムでできた摩耗輪を荷重500g、摩耗輪の回転速度70rpm(摩耗輪回転半径4cm)で1000回転多層膜の表面を摩擦した。次に摩擦によって摩耗された表面の摩耗程度を観察するために、曇ガラスの曇度を見るヘーズ値を求めた。尚、ヘーズ値は、ガラス表面で光が散乱されず全て直進する場合を0とし、ガラス表面で100%散乱する場合を100とする

値で、入射光線とその直線延長上に設けた透過光線の光量を測定することにより、ヘーズ値が求められる。ここでは、テーバー式摩擦試験により多層膜が傷つけられ、多層膜で光が散乱されることを利用するもので、ヘーズ値が大きい程耐摩耗性が悪いことを示す指標になる。

この中間層の膜厚とヘーズ値との関係、ならびに耐摩耗試験前の多層膜の視感度補正後の可視光線反射率との関係線図を、第3図に示す。ここで視感度補正後の可視光反射率とは分光反射率に人間の目の視感度係数をかけ可視光領域で規格した値で規定される。ヘーズ値は、中間層の膜圧が50オングストロームに増加する間急速に低下し、5%から約2%になる。さらに、中間層の膜圧が50オングストロームから100オングストロームに増加するにつれ、ヘーズ値は徐々に低下し、2%~1.5%に低下する。100オングストローム以上ではヘーズ値の値は変化しない。

一方、可視光反射率は中間層の平均膜圧の増加と共に、約3.6%程度が徐々に増大し、平均膜

厚50オングストロームで約5%、100オングストロームで約6%、50オングストロームで約8%程度の可視光反射率となる。

第3図より、機械的摩擦抵抗を高めるためには、中間層の厚さは30オングストローム以上、より好ましくは50オングストロームであるのが好ましい。一方、中間層の膜圧が増加するにつれ、多層膜の境界部分がぼやけ、光学的干渉膜として用いる膜特性が劣化する。このため、多層膜の中間層の厚さは、100オングストローム以下、より好ましくは75オングストローム以下が好ましい。このために、中間層の厚さとしては30~100オングストロームより好ましくは50~70オングストローム程度が最適であるのがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に示す多層膜の断面図、第2図は第1図の中間層中の中間物質の存在程度を模式的に示す拡大模式図、第3図は本発明の実施例の多層膜を製造するのに用いた真空蒸着装置の概略図、第4図は第3図のホルダーの拡大平面

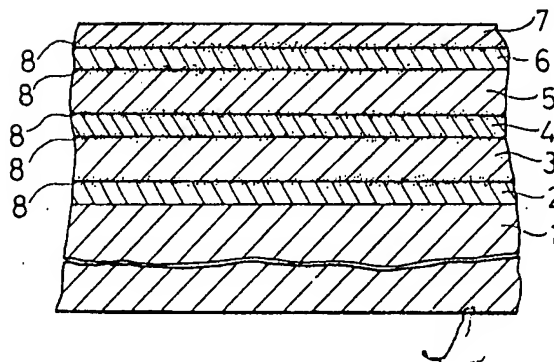
図、第5図は中間層の膜厚と多層膜の耐久性の指標であるヘーズ値ならびに多層膜の可視光反射率の関係を示す線図である。

- 1…強化ガラス
- 2、4、6…酸化チタン膜
- 3、5、7…二酸化珪素膜
- 8…中間層

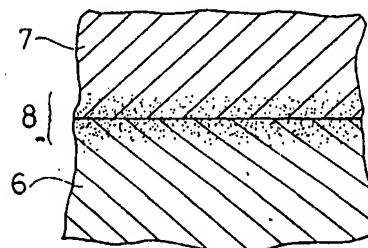
特許出願人 トヨタ自動車株式会社

代理人 弁理士 大川 宏
同 弁理士 藤谷 修
同 弁理士 丸山明夫

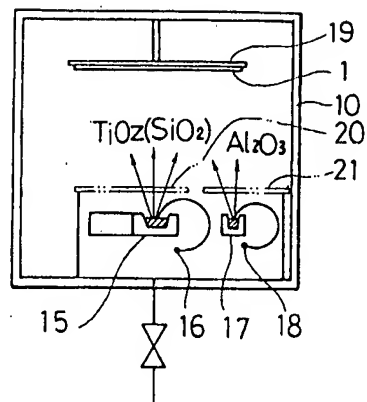
第1図



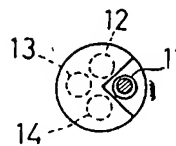
第2図



第3図



第4図



第5図

